

16-  
86-

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of  
the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

Cor. US 6,028,220

世界知的所有権機関  
国際事務局

(10)



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C07C 27/14, 47/22, 45/35, 57/05, B01J 23/88, 27/192 // C07B 61/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/24746</p> <p>(43) 国際公開日 1998年6月11日(11.06.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04402</p> <p>(22) 国際出願日 1997年12月2日(02.12.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/336298 1996年12月3日(03.12.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒102 東京都千代田区富士見一丁目11番2号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 和田鴻一(WADA, Koichi)[JP/JP] 〒242 神奈川県大和市草柳2-14-2 Kanagawa, (JP) 瀬尾純将(SEO, Yoshimasa)[JP/JP] 〒757 山口県厚狭郡山陽町大字郡2959-1 Yamaguchi, (JP) 岩本 晃(IWAMOTO, Akira)[JP/JP] 〒759-02 山口県宇部市大字際波187-11 Yamaguchi, (JP) 須藤 渥(SUDO, Atsushi)[JP/JP] 〒379-01 群馬県安中市原市340-4 Gunma, (JP) 坂井文雄(SAKAI, Fumio)[JP/JP] 〒370-35 群馬県群馬郡群馬町保渡田1192 Gunma, (JP)</p>	<p>白石一男(SHIRAISHI, Kazuo)[JP/JP] 〒379-01 群馬県安中市大谷208 Gunma, (JP) 埜渡裕義(NOWATARI, Hiroyoshi)[JP/JP] 〒370-12 群馬県高崎市倉賀野町762-31 Gunma, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 佐伯憲生(SAEKI, Norio) 〒110 東京都台東区台東一丁目30番9号 第2ツチャビル9階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 BR, CN, ID, KR, MX, PL, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54)Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF ACROLEIN AND ACRYLIC ACID</p> <p>(54)発明の名称 アクロレイン及びアクリル酸の製造方法</p> <p>(57) Abstract A process for the preparation of acrolein and acrylic acid by catalytic vapor-phase oxidation of propylene with molecular oxygen or a gas containing molecular oxygen in the presence of an oxidation catalyst containing Mo, Bi and Fe as the essential components in a fixed-bed multi-tubular reactor, characterized by a) using two or more supported catalysts different from each other in activity and prepared by modifying the firing operation employed in the production of the catalyst, b) dividing the tubular reactor in the axial direction to form two or more catalyst zones, and c) arranging the supported catalysts in such an order that the activity increases in the axial direction of the tubular reactor from the inlet side of the feedstock gas toward the outlet side thereof. According to the process, the occurrence of a hot spot can be avoided and acrolein and acrylic acid can be prepared stably over a long time.</p>		

(57) 要約

Mo、Bi、Feを必須成分とする酸化触媒及び 固定床多管型反応器を用いて、プロピレンを分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化してアクロレインおよびアクリル酸を製造する方法において、

a) 例えば担持触媒の製造工程での焼成操作の相違により得られた、活性の異なる複数の担持触媒を使用し、

b) 反応管の管軸方向に分割して形成された複数の触媒層を設け、

c) 上記複数の担持触媒を、反応管管軸方向の原料ガス入口部から出口部に向かって、活性がより高くなる順に配置する

ことを特徴とするアクロレイン及びアクリル酸の製造方法に関するもので、ホットスポットの発生が回避されると共に、長時間安定してアクロレイン及びアクリル酸を製造できるものである。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GB	英国	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AZ	アゼルバイジャン	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バハマ	GG	ガナ	MD	モルドヴァ	TM	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ギニア	MG	マダガスカル	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GN	ギニア・ビサオ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	GU	グアドループ	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モロッコ	US	米国
CC	中央アフリカ共和国	IE	アイリスラランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ベトナム
CI	コートジボワール	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CM	コンゴ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	NO	ノルウェー		
CY	キプロス	KR	韓国	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	LC	セント・ルシア	RO	ルーマニア		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	RU	ロシア		
		LR	リベリア	SE	スウェーデン		
		LS	レソト	SG	シンガポール		
				SI	スロベニア		
				SK	スロバキア		
				SL	シエラレオネ		

## 明細書

## アクロレイン及びアクリル酸の製造方法

## 技術分野

本発明は、プロピレンを固定床多管型反応器を用いて分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化し、アクロレインおよびアクリル酸を製造する方法に関する。

## 背景技術

プロピレンを気相接触酸化してアクロレイン及びアクリル酸を製造するための、モリブデン、ビスマス及び鉄を含有する複合酸化物触媒はすでに多数提案され、そのうちいくつかは工業的にも使用されている。代表的なものとして、例えば特公昭47-27490号、特公昭47-42241号、特公昭48-1645号各公報記載のものを挙げることができる。

しかしながら、これらの触媒を用いてアクロレインあるいはアクリル酸を工業的に製造するには種々の問題が生じる。

これらの問題の一つとして挙げられるのは、触媒層における局所的な異常高温部（ホットスポット）の発生である。ホットスポットの発生は、当該気相接触反応が発熱反応であることに起因している。アクロレイン及びアクリル酸の工業的製造において生産性の向上を図るには、原料プロピレンの濃度を高めたり、反応ガスの空間速度を高めたりする方法をとることが一般的であるが、このような高負荷反応条件下では、ホットスポットの蓄熱は増大する。ホットスポットでの蓄熱の増大は、触媒寿命の短縮や過度の酸化反応による副生成物の増加、最悪の場合は暴走反応の原因となる。また、ホットスポットが発生してその部分の触媒の活性が低下すると次の層でホットスポットが発生するという具合にホットスポットの発生個所は移動して結局触媒全体の活性が低下する懸念もある。

このようなホットスポットの発生もしくはホットスポットにおける過度の蓄熱を回避するためには、低い生産性に甘んじたり、反応管径を小さくする等の対策

がとられるが、これらは経済的に不利な方法と言わざるを得ない。

そこで上記ホットスポットに起因する反応操作上の危険を回避し且つ上記工業的製造における経済性を確保するために、様々な検討が行われ報告されている。例えばホットスポットを起こすおそれのある場所の触媒を不活性な物質で希釈する方法（特公昭53-30688号公報参照）、使用する触媒の形状をリング状とする方法（特公昭62-36739号公報参照）等が提案されている。

また、反応管内に2つ以上の反応帯を設け、複数の異なる触媒を充填して反応する方法が提案されている。この方法としては、アルカリ金属の種類および／または量を変えることによって活性を制御された複数種の触媒を原料ガス入口側より出口側に向かって活性のより高いものが位置するように反応管軸に沿って充填する方法（特公昭63-38331号公報参照）、複数個の反応帯に異なった占有容積を持つ触媒を、反応管入口側から出口側へ向かって占有容積が小さくなるように充填する方法（特開平4-217932号公報参照）等が提案されている。

しかしながら、触媒を不活性物質で希釈する方法では、希釈用の不活性物質と触媒とを均一に混合するために非常な努力が行われているが、それでもこの方法では必ずしも均一な充填ができないためホットスポットを生じ易く、その上反応管毎にホットスポットの位置および温度が異なるといった反応操作上の不都合が生じるため、ホットスポットの抑制法として満足のいく方法ではない。

触媒の形状をリング状にすることによって、触媒の活性を制御する方法も高負荷反応条件下、すなわち高い原料濃度や高い空間速度の条件下ではホットスポットの発生または過度の蓄熱の抑制には充分な方法とはいえない。

アルカリ金属の種類および／または量を変化させることによって触媒の活性を制御する方法は、その添加量が他の成分と比較して極めて少ないことから、極少量の添加量または含有量の差で触媒の活性が大きく変化する上、添加量の多い他の成分の原料に微量に含まれるアルカリ金属の影響も受けるため、目標とする触媒活性を持つ触媒を調製するのが非常に困難となる。さらに、異なる活性成分を有する触媒を複数種使用する場合、長期間使用すると触媒の経時的变化がそれぞれ

れ異なるため、経時変化を考慮して触媒層長、触媒の活性等を最適化する必要があり、複雑な操作を必要とする。

異なった占有容積を持つ触媒を用いて、反応管入口側から出口側へ向かって占有容積が小さくなるように充填し、反応管軸方向に複数個の反応帯を設ける方法では、隣接する2つの反応帯の占有容積の比を一定範囲にする必要があり、また使用する触媒の占有面積の他に触媒の形状、組成等が異なれば、最適化にはさらに複雑な操作を必要とするという欠点がある。

本発明は上記従来技術の問題点を解決して、プロピレンからアクロレイン及びアクリル酸を、長期に、安定して、効率良く製造する方法を提供しようとするものである。

すなわち、プロピレンを高負荷反応条件下で気相接触酸化して、アクロレインおよびアクリル酸を製造するに際し、触媒層におけるホットスポットの発生または過度の蓄熱を抑制し、目的生成物を高収率で得るとともに、熱負荷による触媒の劣化を防止することにより長期間にわたり安定した生産を行う簡便な方法を提供することである。

#### 発明の開示

気相接触酸化反応のような発熱反応においては、従来、触媒活性成分を種々の形状に成型したものが使用されており、その成分は、触媒活性成分が大半を占めている。触媒は気相接触酸化反応の反応場として考えられるため、発熱はまさに触媒上で起こり、その熱の集中がホットスポットの発生を誘起する。そこで、本発明者らは、触媒上で生じる反応熱の集中を回避し、長期間安定的に目的生成物を得ることを目的として、種々の検討を行った結果、触媒活性成分含有粉末を不活性担体に適量担持（被覆）した担持触媒を使用し、触媒調製時の焼成操作または触媒担持量の相違などにより得られる活性の異なる複数の担持触媒を特定の配置で使用することによって、上記の目的を達成することができることを見出した。

即ち本発明は、下記の（１）ないし（１２）に関するものである。

(1) Mo、Bi、Feを必須成分とする酸化触媒及び固定床多管型反応器を用いて、プロピレンを分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化してアクロレインおよびアクリル酸を製造する方法において、

- a) 活性の異なる複数の担持触媒を使用し、
- b) 反応管の管軸方向に分割して形成された複数の触媒層を設け、
- c) 上記複数の担持触媒を、反応管管軸方向の原料ガス入口部から出口部に向かって、活性がより高くなる順に配置する

ことを特徴とするアクロレイン及びアクリル酸の製造方法。

(2) 活性の異なる複数の担持触媒が、触媒製造過程における焼成操作により活性の強さを調整したものである上記(1)記載の製造方法。

(3) 活性の異なる複数の担持触媒の触媒活性成分として、カリウム、ルビジウム、タリウム、およびセシウムからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を必須成分として含み、かつ該成分の含有量が活性の異なる複数の担持触媒において実質的同一である上記(1)または(2)記載の製造方法。

(4) 活性の異なる複数の担持触媒が、担持触媒ごとに、450～650℃の範囲内から選ばれる異なった温度において焼成処理されたものである上記(2)記載の製造方法。

(5) 活性の異なる複数の担持触媒における、触媒活性成分を含めた担持成分の割合(全担持量)が触媒の総重量に対して10～60重量%である上記(1)または(2)記載の製造方法。

(6) 活性の異なる複数の担持触媒が、担持触媒調製時に成型助剤及び／又は強度向上剤を使用して得られたものである上記(5)に記載の製造方法。

(7) 活性の異なる複数の担持触媒において、触媒活性成分として、カリウム、ルビジウム、タリウム、およびセシウムから選ばれる少なくとも一種の元素を必須成分として含み、かつ該成分の含有量が活性の異なる複数の担持触媒において実質的同一であり、かつ触媒活性成分を含めた担持成分の割合(全担持量)が触媒の総重量に対して10～60重量%である上記(1)、(2)、(4)及び(6)のいずれかに記載の製造方法。

(8) 活性の異なる複数の担持触媒における触媒活性成分の組成が下記の一般式で表されるものである上記(7)記載の製造方法。

一般式



(式中、Mo、Bi、Ni、CoおよびFeはそれぞれモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルトおよび鉄を表し、Yは錫、亜鉛、タングステン、クロム、マンガン、マグネシウム、アンチモンおよびチタンからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素、Zはカリウム、ルビジウム、タリウム、およびセシウムからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を意味するものであり、a、b、c、d、f、g、hおよびxはそれぞれモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルト、鉄、Y、Zおよび酸素の原子数を表し、 $a = 1 \sim 2$ 、 $b = 0.1 \sim 7$ 、 $c + d = 0.5 \sim 20$ 、 $f = 0.5 \sim 8$ 、 $g = 0 \sim 2$ 、 $h = 0 \sim 1$ およびx = 各元素の酸化状態によって決まる値である。)

(9) 活性の異なる複数の担持触媒における担体が同一である上記(1)、(2)、(4)、(6)及び(8)のいずれかに記載の製造方法。

(10) 活性の異なる複数の担持触媒における触媒活性成分組成が同一である上記(1)、(2)、(4)、(6)、(8)に記載の製造方法。

(11) 活性の異なる複数の担持触媒における、担持触媒全体に占める担体の占める割合が少なくとも20重量%以上である上記(1)、(2)、(4)、(6)、(8)に記載の製造方法。

(12) 活性の異なる複数の担持触媒において、より低温において焼成された担持触媒、もしくはより触媒担持量の多い担持触媒を、より出口部の近くに配置した上記(1)、(2)、(4)、(6)、(8)に記載の製造方法。

なお、本発明における異なる活性の複数の担持触媒とは、同一反応管の同一容積に触媒を充填し、同一条件下に反応させた時の単位時間当たりのプロピレンに対する反応性(転化率)の異なる担持触媒を意味する。また、同一組成で、同一製法で得られた触媒を、担持量を変えて占有容積を変化させた触媒を用いる特開平4-217932号公報に開示された方法は、本発明における触媒担持量を変



えて活性を変えた担持触媒を使用する方法と類似するもののように見えるが、同公報記載のものは占有率の大きな触媒（担持量の多い触媒）を入り口近くに配置するもので有るのに対し、本発明においては触媒担持量の多い触媒は高活性となるため、逆に出口側に配置される点で全く逆である。

発明を実施するための最良の形態

次に本発明について詳細に説明する。

本発明において担体上に担持させる酸化触媒組成物は、アクロレイン及びアクリル酸の製造用に一般に使用されている、モリブデン、ビスマス及び鉄を含有する酸化物触媒組成物であればいずれであってもよい。それらの触媒組成物は例えばUSP3,454,630、USP3,778,386および前記した日本特許等に多数記載されている。

これらに記載された酸化触媒組成物を、不活性担体上に担持した本発明で使用する担持触媒は、通常触媒活性成分を含む担持用の触媒活性成分粉末を後記するような通常の方法で、不活性担体上に担持させ、焼成処理する事により得ることが出来る。本発明において好ましい触媒としては、下記一般式で表される組成の触媒活性成分を担持した担持触媒である。

一般式



（式中、Mo、Bi、Ni、CoおよびFeはそれぞれモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルトおよび鉄を表し、Yは錫、亜鉛、タングステン、クロム、マンガン、マグネシウム、アンチモンおよびチタンからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素、Zはカリウム、ルビジウム、タリウム、およびセシウムからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を意味するものであり、a、b、c、d、f、g、hおよびxはそれぞれモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルト、鉄、Y、Zおよび酸素の原子数を表し、 $a=1\sim2$ 、 $b=0.1\sim7$ 、 $c+d=0.5\sim20$ 、 $f=0.5\sim8$ 、 $g=0\sim2$ 、 $h=0\sim1$ および $x$ =各元素の酸化状態によって決まる値である。）

前記において、 $a=1\sim2$ 、 $b=0.5\sim4$ 、 $c+d=1\sim12$ 、 $f=0.5\sim$

5、 $g = 0 \sim 1$ 、 $h = 0.01 \sim 0.5$ であるものが好ましい。不活性担体上に担持させる触媒活性成分を含有する粉末は共沈法、噴霧乾燥等の方法で調製される。その際の原料はそれぞれの金属元素の硝酸塩、アンモニウム塩、水酸化物、酸化物、酢酸塩等を用いることができ、特に制限されない。また、触媒活性成分を含有する粉末は担体上に担持する前に通常 $200 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $300 \sim 500^{\circ}\text{C}$ の温度で2～24時間予備焼成される。予備焼成雰囲気は、空気中または窒素気流中が好ましい。以下、予備焼成により得られた粉末を予備焼成粉末という。

なお、活性の異なる複数の触媒を製造する際に、触媒活性成分自体もしくはその組成割合を変えることにより、活性の異なる触媒とする場合には、それらの担持触媒の触媒活性成分の組成（担持前の予備焼成後の場合には予備焼成粉末の組成）（前記一般式で表される組成）も通常変える必要があるが、通常は触媒活性成分の組成は同一である方が製造が容易であり好ましい。

上記予備焼成粉末を担体に担持する際には、成型助剤及び／または強度向上剤を混合することが好ましい。具体的には、例えば成型助剤としては結晶性セルロース、デンプン、ステアリン酸等、強度向上剤としてはセラミック繊維、炭素繊維、ウイスキー等が挙げられる。成型助剤または強度向上剤の使用量は、予備焼成粉末に対して、それぞれ30重量%以下である。また、成型助剤及び／または強度向上剤は上記予備焼成粉末と成型前に予め混合しておいても良いし、後述するように成型器に予備焼成粉末等を添加するのと同様または前後に添加しても良い。

また、上記予備焼成粉体を担体に担持する際には、バインダーを用いることが好ましい。具体的には水、アルコール、グリセリン等の多価アルコール等またはそれらの混合物等である。バインダーの使用量は、予備焼成粉末に対して、通常約10～60重量%である。

担体としては不活性で多孔性のもの、あるいは多孔性に造粒できるものであればいずれも使用可能であり、例えば $\alpha$ -アルミナ、シリコンカーバイド、軽石、シリカ、酸化ジルコニウム、酸化チタン等を挙げることができる。担体の形状は

球形、円柱状、リング状等特に限定されるものではないが、触媒の製造効率、機械的強度を考慮した場合、球形が好ましい。担体が球形の場合、その粒径は3 mm～12 mmが好ましい。担体の種類は、活性の異なる複数種の触媒同士で、それぞれ互いに同一であっても異なっても良いが、同一であるのが好ましい。

触媒活性成分を含有する粉末（予備焼成粉末および必要により成型助剤および／または強度向上剤等よりなる粉末、以下、触媒活性成分含有粉末という）を担体に担持させる方法は転動造粒法、遠心流動コーティング装置を用いる方法、ウォッシュコート法等、いかなる方法でも良く特に限定されない。触媒の製造効率等を考慮した場合、転動造粒法が好ましい。具体的には、固定円筒容器の底部に、平らな、あるいは凹凸のある円盤を有する装置で、円盤を高速で回転させることにより、容器内にチャージされた担体を自転運動と公転運動の繰り返しにより激しく攪拌させ、ここに触媒活性成分含有粉末と必要によりバインダーを添加することにより該粉末を担体に担持させる方法が好ましい。

触媒活性成分含有粉末を担体に担持させる際に添加する成型助剤、強度向上剤またはバインダー等の種類、量等を変えると、場合により、触媒活性成分の組成（前記一般式で表される組成）が同一で、活性の異なる複数の触媒を得ることができる。例えば担持後の焼成においても無くならないセラミック繊維等の場合に、その使用量を大きく相違させると、担体上に担持される触媒活性成分濃度が異なり、活性の異なる触媒とすることも出来る。

担体上に担持させる触媒活性成分の割合は例えば焼成触媒全体に対して5ないし80重量％程度の範囲内で大幅に変えることができるが、製造のし易さ、触媒強度、持続性安定性等から、好ましくは10ないし60重量％、より好ましくは20ないし55重量％である。担体に担持させる成分として、触媒活性成分以外のもの例えば焼成後においても残る強度向上剤もしくは不活性な希釈剤などを含む場合においても、それらを含めた担持体全体の割合（全担持量の割合）はこの割合の範囲内に収まることが好ましい。

本発明においては、特開平4-217932号公報記載の担持触媒と比較して、比較的大きな不活性担体（通常担体の占める割合が担持触媒全体に対して20重

量%以上、好ましくは30重量%以上、より好ましくは40重量%以上の不活性担体)上に、相対的に、少ない活性触媒を担持させるため、触媒の活性は、担持量を増やすと活性は高くなる。

なお、触媒担持量は触媒活性成分の重量/(触媒活性成分の重量+担体の重量+焼成後の強度向上剤(任意成分)の重量)で表され、以下触媒担持率という。ここで、触媒活性成分の重量とは、焼成後における触媒活性成分の重量を示すが、予備焼成粉末の重量と大きく変わることがないので、本明細書における計算では予備焼成粉末の重量を使用した。

触媒活性成分含有粉末を担体に担持させた後の焼成温度は好ましくは450～650℃、より好ましくは480～600℃である。本発明で使用する触媒の活性は、この焼成処理温度が低いとき活性は高く、焼成処理温度が高いとき活性は低くなり、また焼成処理時間を短くすると触媒の活性は高くなり、焼成時間を長くすると活性は低くなるので、この焼成処理温度および/または焼成時間を変えて、活性の異なる複数の触媒を調整することが出来る。この方法では、活性の異なる複数の触媒を製造する場合にも、この焼成処理前までの工程は一緒に行っていくことが出来るので、製造上非常に好ましい。

焼成処理時間は通常3～30時間、好ましくは4～15時間である。

好ましい焼成温度と焼成時間の組み合わせは、触媒活性成分の種類、担持量等によっても異なるが、例えば触媒層を2分割する場合500～650℃で4～15時間焼成処理した触媒と450～550℃で4～10時間焼成処理した触媒とを組み合わせるのが好ましく、3分割する場合500～650℃で4～15時間焼成処理した触媒と500～580℃で4～15時間焼成処理した触媒及び450～550℃で4～10時間焼成処理した触媒とを組み合わせるのが好ましい。これらの触媒における焼成温度差は、通常100℃以下であり、好ましくは60℃以下程度である。焼成時間を変えて活性を調整する場合には焼成温度は同じでも良いが、通常は焼成温度差を5℃以上、好ましくは10℃以上、より好ましくは15℃以上にして焼成した活性の異なる触媒を複数組み合わせるのが好ましい。

上記のようにして得られる担持触媒の大きさは、担体の大きさ、全担持量などにより変わるが、担持触媒が球形の場合には、通常平均粒径が3 mmないし16 mm程度、好ましくは3.5 mmないし8 mm程度のものが使用される。使用する触媒の粒径は反応管の内径等を考慮し適宜選択するのが好ましい。本発明において使用する触媒では、活性の異なる複数種の触媒は同一担体を使用した場合、担体に触媒活性成分を担持する条件が同じであれば担持量が増えると触媒の大きさ（容積）は増加してくるが、本発明においては容積があまり大幅に異なるものを使用するのが好ましい。通常使用する複数の触媒において、その容積の差は2倍以内に入るものが好ましく、より好ましくは1.5倍以内に入るものが好ましい。触媒が球形の時はその粒径の差が大きいものが好ましく、粒径差が3割以内程度が良く、好ましくは2割以内である。

本発明では、反応器として固定床多管型反応器を用いるが、その際の反応管の本数、触媒充填長および触媒層の分割数等は運転条件によって異なるので、その都度最適な運転結果が得られるように適宜決定すれば良い。触媒層の分割は、分割数が多くなればなるほどホットスポットの発生または蓄熱の抑制は容易であるが、現実的には2～3分割することで目的を達成することが可能となる。

反応管内径は一般的には15～50 mm程度である。例えば、反応管内径が21～27 mmの場合、触媒粒径が3.5～8 mmの触媒で触媒担持量が15～60重量%、焼成温度が480～580℃で活性を制御した触媒を組み合わせる使用するのが好ましい。

本発明の製造方法は、通常の単流通法でも、あるいはリサイクル法であってもよく、一般に用いられている条件下で実施することができる。例えば、出発原料としてのプロピレン1～10容量%、好ましくは、4～9容量%、分子状酸素3～20容量%、好ましくは、4～18容量%、水蒸気0～60容量%、好ましくは4～50容量%、不活性ガス（窒素、炭酸ガス等）20～80容量%、好ましくは30～60容量%等からなる混合ガスを、前記触媒上に250℃～450℃の温度で、常圧～10気圧の圧力で、空間速度（＝原料ガス流量／充填した触媒のみかけの容量）300～5000 hr<sup>-1</sup>で導入することにより反応を行うこ

とによりアクロレインおよびアクリル酸を得ることができる。

本発明によれば、原料濃度を上げたり、空間速度を上げたりする高負荷反応条件下においても、工業的に不利な方法をとらずに、ホットスポットの発生に伴う暴走反応や過度の酸化反応を回避することができ、しかも定常的な運転が長時間可能になることから、本発明の方法は従来法に比べて特に優れた方法である。

本発明に従って、触媒活性成分を含有する粉末を担体に担持させた後、これを焼成して得られる複数の活性の異なる触媒を、反応管管軸方向に設けられた複数の反応帯のそれぞれに原料側から活性度の低い順に充填して反応を行うことにより、高負荷反応条件下でもホットスポットの発生または過度の蓄熱に伴う暴走反応を回避でき、また過度の酸化反応に伴う副生成物の生成を抑制することが出来るため、高選択率かつ高収率で目的とするアクロレインおよびアクリル酸を得ることができる。

さらに、局部的に過大な熱負荷による触媒の劣化が防止され、触媒を長期間安定して使用することができるため、生産性も大幅に向上させることが可能となる。

従って、本発明の製造方法はアクロレインおよびアクリル酸の製造に極めて有用な方法である。

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

なお、本発明における転化率、選択率及び単流収率はそれぞれ次の通り定義される。

$$\text{プロピレン転化率 (モル\%)} = (\text{反応したプロピレンのモル数}) / (\text{供給したプロピレンのモル数}) \times 100$$

$$\text{合計選択率 (モル\%)} = (\text{生成したアクロレインおよびアクリル酸のモル数}) / (\text{反応したプロピレンのモル数}) \times 100$$

$$\text{収率 (モル\%)} = (\text{生成したアクロレインまたはアクリル酸のモル数}) / (\text{供給したプロピレンのモル数}) \times 100$$

## 実施例 1

## (a)触媒の調製－1

蒸留水 3 0 0 0 m l を加熱攪拌しながらモリブデン酸アンモニウム 4 2 3 . 8 g と硝酸カリウム 2 . 0 2 g を溶解して水溶液 (A) を得た。

別に、硝酸コバルト 3 0 2 . 7 g、硝酸ニッケル 1 6 2 . 9 g、硝酸第二鉄 1 4 5 . 4 g を蒸留水 1 0 0 0 m l に溶解して水溶液 (B) を、また濃硝酸 2 5 m l を加えて酸性にした蒸留水 2 0 0 m l に硝酸ビスマス 1 6 4 . 9 g を溶解して水溶液 (C) をそれぞれ調製した。上記水溶液 (B)、(C) を混合し、その混合液を上記水溶液 (A) に激しく攪拌しながら滴下した。

生成した懸濁液をスプレードライヤーを用いて乾燥し、4 4 0 °C で 3 時間予備焼成し、予備焼成粉末 5 7 0 g を得た。その後、この予備焼成粉末 2 0 0 g と、成型助剤として結晶性セルロース 1 0 g を混合して予備焼成粉末と結晶性セルロースの混合物を得た。

平均粒径 3 . 5 m m のアルミナ担体 3 0 0 g を転動造粒器に投入し、その後上記混合物と、バインダーとして 3 3 重量%グリセリン水溶液 9 0 g を同時に添加し、担体に上記混合物を担持させ、担持率 4 0 重量%の粒子 (以下、活性成分担持粒子という) を得た。

上記活性成分担持粒子を室温で 1 5 時間乾燥した後、空気流通下 5 6 0 °C で 5 時間焼成し触媒 (1) を得た。得られた触媒 (1) の平均粒径は 4 . 0 m m であり、触媒活性成分の酸素を除いた組成は、原子比で  $M o = 1 2$ 、 $B i = 1 . 7$ 、 $N i = 2 . 8$ 、 $F e = 1 . 8$ 、 $C o = 5 . 2$ 、 $K = 0 . 1$  であった。

## (b)触媒の調製－2

触媒の調製－1 において得た予備焼成粉末 3 0 0 g と成型助剤として結晶性セルロース 1 5 g を混合して予備焼成粉末と結晶性セルロースの混合物を得た。

平均粒径 3 . 5 m m のアルミナ担体 3 0 0 g を転動造粒器に投入し、その後上記混合物と、バインダーとして 3 3 重量%グリセリン水溶液 1 3 5 g を同時に添

加し、担体に上記混合物を担持させ、担持率50重量%の粒子を得た。

上記活性成分担持粒子を室温で15時間乾燥した後、空気流通下520℃で5時間焼成し触媒(2)を得た。また得られた触媒(2)の平均粒径は4.1mmであり、触媒活性成分の酸素を除いた組成は、原子比でMo=12、Bi=1.7、Ni=2.8、Fe=1.8、Co=5.2、K=0.1であった。

### (c)酸化反応

熱電対を設置した内径21mm、長さ5mのステンレス製(SUS304)反応管に上記触媒(1)、触媒(2)を原料ガス入口部から出口部に向かって、反応管の中央部にそれぞれ105cm、295cm充填した。反応浴温度を337℃、触媒層入口圧力を1.53kg/cm<sup>2</sup>Gに保ってプロピレン8容量%、酸素14容量%、水蒸気25容量%、窒素53容量%からなる混合ガスを空間速度1860hr<sup>-1</sup>で通し反応させた。このときの各触媒層の最高温度はそれぞれ入口から388℃、400℃、プロピレン転化率は、97.1%、アクロレイン収率は80.9%、アクリル酸収率は8.1%、アクロレインとアクリル酸の合計選択率は91.7%であり、反応を1000時間以上続けた後も、反応成績の低下は認められなかった。

## 実施例2

### (a)触媒の調製-3

触媒の調製-1において、焼成処理温度を540℃に変えた以外は同じようにして触媒(3)を得た。得られた触媒(3)の平均粒径は4.0mmであり、触媒活性成分の酸素を除いた組成は、原子比でMo=12、Bi=1.7、Ni=2.8、Fe=1.8、Co=5.2、K=0.1であった。

### (b)酸化反応

熱電対を設置した内径21mm、長さ5mのステンレス製(SUS304)反



応管に上記触媒（３）、触媒（２）を原料ガス入口部から出口部に向かって、それぞれ 105 cm、295 cm 充填した。反応浴温度を 333°C、触媒層入口圧力を 1.17 kg/cm<sup>2</sup> G に保ってプロピレン 8 容量%、酸素 14 容量%、水蒸気 25 容量%、窒素 53 容量% からなる混合ガスを空間速度 1550 hr<sup>-1</sup> で通し反応させた。このときの各触媒層の最高温度は入口からそれぞれ 401°C、373°C、プロピレン転化率は、98.1%、アクロレイン収率は 81.3%、アクリル酸収率は 8.6%、アクロレインとアクリル酸の合計選択率は 91.6% であり、反応を 1000 時間以上続けた後も、反応成績の低下は認められなかった。

### 実施例 3

#### (a) 触媒の調製－４

触媒の調製－１において得た予備焼成粉末 100 g と成型助剤として結晶性セルロース 5 g を混合して予備焼成粉末と結晶性セルロースの混合物を得た。

平均粒径 4 mm のアルミナ担体 300 g を転動造粒器に投入し、その後上記混合物と、バインダーとして 33 重量% グリセリン水溶液 45 g を同時に添加し、担体に上記混合物を担持させ、担持率 25 重量% の粒子を得た。

上記活性成分担持粒子を室温で 15 時間乾燥した後、空気流通下 520°C で 5 時間焼成し触媒（４）を得た。また得られた触媒（４）の平均粒径は 4.3 mm であり、触媒活性成分の酸素を除いた組成は、原子比で Mo = 12、Bi = 1.7、Ni = 2.8、Fe = 1.8、Co = 5.2、K = 0.1 であった。

#### (b) 触媒の調製－５

触媒の調製－１において得た予備焼成粉末 150 g と成型助剤として結晶性セルロース 7.5 g を混合して予備焼成粉末と結晶性セルロースの混合物を得た。

平均粒径 4 mm のアルミナ担体 300 g を転動造粒器に投入し、その後上記混合物と、バインダーとして 33 重量% グリセリン水溶液 70 g を同時に添加し、

担体に上記混合物を担持させ、担持率 33 重量%の粒子を得た。

上記活性成分担持粒子を室温で 15 時間乾燥した後、空気流通下 520°C で 5 時間焼成し触媒 (5) を得た。また得られた触媒 (5) の平均粒径は 4.5 mm であり、触媒活性成分の酸素を除いた組成は、原子比で Mo = 12、Bi = 1.7、Ni = 2.8、Fe = 1.8、Co = 5.2、K = 0.1 であった。

#### (c) 触媒の調製 - 6

触媒の調製 - 1 において得た予備焼成粉末 200 g と成型助剤として結晶性セルロース 10 g を混合して予備焼成粉末と結晶性セルロースの混合物を得た。

平均粒径 4 mm のアルミナ担体 300 g を転動造粒器に投入し、その後上記混合物と、バインダーとして 33 重量%グリセリン水溶液 90 g を同時に添加し、担体に上記混合物を担持させ、担持率 40 重量%の粒子を得た。

上記活性成分担持粒子を室温で 15 時間乾燥した後、空気流通下 520°C で 5 時間焼成し触媒 (6) を得た。また得られた触媒 (6) の平均粒径は 4.5 mm であり、触媒活性成分の酸素を除いた組成は、原子比で Mo = 12、Bi = 1.7、Ni = 2.8、Fe = 1.8、Co = 5.2、K = 0.1 であった。

#### (d) 酸化反応

熱電対を設置した内径 27 mm、長さ 5 m のステンレス製 (SUS304) 反応管に上記触媒 (4)、触媒 (5)、触媒 (6) を原料ガス入口部から出口部に向かって、それぞれ 100 cm、100 cm、150 cm 充填した。反応浴温度を 334°C、触媒層入口圧力を 1.35 kg/cm<sup>2</sup> G に保ってプロピレン 7 容量%、酸素 13 容量%、水蒸気 10 容量%、窒素 70 容量% からなる混合ガスを空間速度 1800 hr<sup>-1</sup> で通し反応させた。このときの各触媒層の最高温度は入口からそれぞれ 404°C、385°C、352°C、プロピレン転化率は、96.6%、アクロレイン収率は 84.2%、アクリル酸収率は 6.2%、アクロレインとアクリル酸の合計選択率は 93.6% であり、反応を 1000 時間以上続けた後も、反応成績の低下は認められなかった。

#### 実施例 4

##### 酸化反応

実施例 3 における空間速度を  $1500 \text{ hr}^{-1}$  とし、反応浴温度を  $332^{\circ}\text{C}$ 、触媒層入口圧力を  $1.1 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$  としたこと以外は実施例 3 と同様の方法で反応を行った。このときの各触媒層の最高温度はそれぞれ  $398^{\circ}\text{C}$ 、 $381^{\circ}\text{C}$ 、 $350^{\circ}\text{C}$ 、プロピレン転化率は、 $96.4\%$ 、アクロレイン収率は  $84.3\%$ 、アクリル酸収率は  $6.0\%$ 、アクロレインとアクリル酸の合計選択率は  $93.6\%$  であり、反応を  $1000$  時間以上続けた後も、反応成績の低下は認められなかった。

#### 実施例 5

##### (a) 触媒の調製 - 7

触媒の調製 - 1 において得た予備焼成粉末  $200 \text{ g}$  と成型助剤として結晶性セルロース  $10 \text{ g}$  を混合して予備焼成粉末と結晶性セルロースの混合物を得た。

平均粒径  $4 \text{ mm}$  のアルミナ担体  $300 \text{ g}$  を転動造粒器に投入し、その後上記混合物と、バインダーとして  $33$  重量%グリセリン水溶液  $90 \text{ g}$  を同時に添加し、担体に上記混合物を担持させ、担持率  $40$  重量%の粒子を得た。

上記活性成分担持粒子を室温で  $15$  時間乾燥した後、空気流通下  $550^{\circ}\text{C}$  で  $5$  時間焼成し触媒 (7) を得た。また得られた触媒 (7) の平均粒径は  $4.5 \text{ mm}$  であり、触媒活性成分の酸素を除いた組成は、原子比で  $\text{Mo} = 12$ 、 $\text{Bi} = 1.7$ 、 $\text{Ni} = 2.8$ 、 $\text{Fe} = 1.8$ 、 $\text{Co} = 5.2$ 、 $\text{K} = 0.1$  であった。

##### (b) 酸化反応

熱電対を設置した内径  $21 \text{ mm}$ 、長さ  $5 \text{ m}$  のステンレス製 ( $\text{SU} \text{ S } 304$ ) 反応管に上記触媒 (7)、触媒 (6) を原料ガス入口部から出口部に向かって、それぞれ  $105 \text{ cm}$ 、 $295 \text{ cm}$  充填した。反応浴温度を  $339^{\circ}\text{C}$ 、触媒層入口圧

力を  $1.81 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$  に保ってプロピレン 8 容量%、酸素 14 容量%、水蒸気 25 容量%、窒素 53 容量% からなる混合ガスを空間速度  $1860 \text{ hr}^{-1}$  で通し反応させた。このときの各触媒層の最高温度は入口からそれぞれ  $406^\circ\text{C}$ 、 $397^\circ\text{C}$ 、プロピレン転化率は、97.4%、アクロレイン収率は79.9%、アクリル酸収率は8.9%、アクロレインとアクリル酸の合計選択率は91.2%であり、反応を1000時間以上続けた後も、反応成績の低下は認められなかった。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、アクロレインとアクリル酸の製造の際に、原料濃度を上げたり、空間速度を上げたりする高負荷反応条件下においても、工業的に不利な方法をとらずに、ホットスポットの発生に伴う暴走反応や過度の酸化反応を回避することができ、しかも定常的な運転が長時間可能になることから、本発明の方法はアクロレインとアクリル酸の製造に極めて有用である。

## 請求の範囲

1. Mo、Bi、Feを必須成分とする酸化触媒及び固定床多管型反応器を用いて、プロピレンを分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化してアクロレインおよびアクリル酸を製造する方法において、

- a) 活性の異なる複数の担持触媒を使用し、
- b) 反応管の管軸方向に分割して形成された複数の触媒層を設け、
- c) 上記複数の担持触媒を、反応管管軸方向の原料ガス入口部から出口部に向かって、活性がより高くなる順に配置する

ことを特徴とするアクロレイン及びアクリル酸の製造方法。

2. 活性の異なる複数の担持触媒が、触媒製造過程における焼成操作により活性の強さを調整したものである請求の範囲1記載の製造方法。

3. 活性の異なる複数の担持触媒の触媒活性成分として、カリウム、ルビジウム、タリウム、およびセシウムから選ばれる少なくとも一種の元素を必須成分として含み、かつ該成分の含有量が活性の異なる複数の担持触媒において実質的同一である請求の範囲1または2記載の製造方法。

4. 活性の異なる複数の担持触媒が、担持触媒ごとに、450～650℃の範囲内から選ばれる異なった温度において焼成処理されたものである請求の範囲2記載の製造方法。

5. 活性の異なる複数の担持触媒における、触媒活性成分を含めた担持成分の割合（全担持量）が触媒の総重量に対して10～60重量％である請求の範囲1または2記載の製造方法。

6. 活性の異なる複数の担持触媒が、担持触媒調製時に成型助剤及び／又は強度向上剤を使用して得られたものである請求の範囲5に記載の製造方法。

7. 活性の異なる複数の担持触媒において、触媒活性成分として、カリウム、ルビジウム、タリウム、およびセシウムから選ばれる少なくとも一種の元素を必須成分として含み、かつ該成分の含有量が活性の異なる複数の担持触媒において実質

的同一であり、かつ触媒活性成分を含めた担持成分の割合（全担持量）が触媒の総重量に対して10～60重量%である請求の範囲1、2、4または6記載の製造方法。

8.活性の異なる複数の担持触媒における触媒活性成分の組成が下記の一般式で表されるものである請求の範囲7記載の製造方法。

一般式



（式中、Mo、Bi、Ni、CoおよびFeはそれぞれモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルトおよび鉄を表し、Yは錫、亜鉛、タングステン、クロム、マンガン、マグネシウム、アンチモンおよびチタンからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素、Zはカリウム、ルビジウム、タリウム、およびセシウムからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を意味するものであり、a、b、c、d、f、g、hおよびxはそれぞれモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルト、鉄、Y、Zおよび酸素の原子数を表し、 $a=12$ 、 $b=0.1\sim7$ 、 $c+d=0.5\sim20$ 、 $f=0.5\sim8$ 、 $g=0\sim2$ 、 $h=0\sim1$ および $x$ =各元素の酸化状態によって決まる値である。）

9.活性の異なる複数の担持触媒における担体が同一である請求の範囲1、2、4、6及び8のいずれかに記載の製造方法。

10.活性の異なる複数の担持触媒において、触媒活性成分組成が同一である請求の範囲1、2、4、6及び8のいずれかに記載の製造方法に記載の製造方法。

11.活性の異なる複数の担持触媒における、担持触媒全体に占める担体の占める割合が少なくとも20重量%以上である請求の範囲1、2、4、6または8のいずれかに記載の製造方法に記載の製造方法。

12.活性の異なる複数の担持触媒において、より低温において焼成された担持触媒、もしくはより触媒担持量の多い担持触媒を、より出口部の近くに配置した請求の範囲1、2、4、6及び8のいずれかに記載の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04402

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C07C27/14, 47/22, 45/35, 57/05, B01J23/88, 27/192 //  
C07B61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C07C27/14, 47/22, 45/35, 57/05

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-3093, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), January 9, 1996 (09. 01. 96), Claims; page 3, right column, lines 17 to 31 (Family: none)	1 - 12
A	JP, 3-294239, A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), December 25, 1991 (25. 12. 91), Claims (Family: none)	1 - 12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

February 24, 1998 (24. 02. 98)

Date of mailing of the international search report

March 10, 1998 (10. 03. 98)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup>. C07C27/14, 47/22, 45/35, 57/05  
B01J23/88, 27/192 // C07B61/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup>. C07C27/14, 47/22, 45/35, 57/05

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 8-3093, A (住友化学工業株式会社) 9. 1月. 1996 (09. 01. 96) 特許請求の範囲, 第3頁右欄第17~31行 (ファミリーなし)	1-12
A	J P, 3-294239, A (日本触媒化学工業) 25. 12月. 1991 (25. 12. 91) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 02. 98

国際調査報告の発送日 10.03.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

印

4 H

9155

電話番号 03-3581-1101 内線 3443